

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ Patentschrift  
⑪ DE 2930108 C2

⑤ Int. Cl. 3:  
C08F 210/16

② Aktenzeichen:	P 29 30 108.4-44
② Anmeldetag:	25. 7. 79
③ Offenlegungstag:	5. 2. 81
④ Veröffentlichungstag:	25. 11. 82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦ Patentinhaber:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑦ Erfinder:

Dietrich, Johannes; Dittmann, Walter, Dr.; Frese, Albert,  
Dr.; Kilian, Wolfgang, Dr., 4370 Marl, DE

⑧ Entgegenhaltungen:

DE-OS	28 37 990
DE-OS	24 31 783
DE-OS	15 20 289

DE 2930108 C2

④ Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1 Propen-Ethen-Terpolymeren mit hohem Erweichungspunkt

# 29 30 108

1

## Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren mit hohem Erweichungspunkt nach dem Niederdruckverfahren mit Hilfe eines Mischkontakte aus einem kristallinen durch Reduktion von  $TiCl_4$  mit Aluminium erhaltenen  $TiCl_3 \cdot 0,3$  bis  $0,35 AlCl_3$  und einem Aluminiumtrialkyl bzw. Aluminiumdialkylhydrid mit  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen bei Atomverhältnissen  $Al : Ti$  von 0,8 bis 4,0 in Lösung in Buten-1 oder in Gemischen aus Buten-1, Buten-2 und/oder Butan, dadurch gekennzeichnet, daß man 25 bis 76 Gewichtsprozent Buten-1 mit 24 bis 70 Gewichtsprozent Propen und 0,1 bis 20 Gewichtsprozent Ethen bei Temperaturen von 50 bis 100°C polymerisiert und als Katalysatorkomponente ein thermisch instabiles  $TiCl_3 \cdot 0,3$  bis  $0,35 AlCl_3$  einsetzt.

Für verschiedene Einsatzgebiete, z. B. für Dach- und sonstige Dichtungsbahnen, für Beschichtungs- und Dichtungsmassen sowie für Verguß- und Klebemassen, werden weitgehend amorphe Polyolefine benötigt.

Aus der DE-AS 23 06 667 ist es bekannt, weitgehend amorphe Buten-1-polymeren nach dem Niederdruckverfahren durch Polymerisation von Buten-1, gegebenenfalls in Gegenwart von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf Buten-1, anderer Olefine, in Lösung bei Temperaturen von 40 bis 120°C mit Hilfe eines Mischkontakte aus  $TiCl_3 \cdot n AlCl_3$  ( $n=0,2$  bis 0,6) und einem Aluminiumtrialkyl herzustellen. Diese Buten-1-polymeren sind zwar für viele Einsatzgebiete sehr gut geeignet, für einige Einsatzgebiete, wie z. B. Dach- und sonstige Dichtungsbahnen, haben sie einen zu niedrigen Erweichungspunkt von 60 bis 85°C. Für diese Einsatzgebiete benötigt man amorphe Polyolefine mit Erweichungspunkten von 90 bis 130°C. Weitgehend amorphes Polypropylen hat zwar höhere Erweichungspunkte, es ist jedoch bisher nicht möglich gewesen, ein weitgehend amorphes Polypropylen in einfacher und wirtschaftlicher Weise herzustellen. Da neben dem amorphen Polypropylen immer teilkristallines Polypropylen entsteht, das in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist, ist eine Polymerisation in Lösung nicht möglich. Man erhält immer eine Suspension von teilkristallinem Polypropylen in einer hochviskosen Lösung des amorphen Polypropyleins. Diese hochviskose Lösung und Suspension ist rührtechnisch sehr schlecht zu beherrschen. Ebenso bereitet die Wärmeabfuhr bei der Polymerisation sehr große Schwierigkeiten. Auch die Abtrennung des unlöslichen, teilkristallinen Polypropyleins von der hochviskosen Lösung ist ein Problem. Co- und Terpolymere des Propens mit hohem Propengehalt haben auch erhöhte Erweichungspunkte, bei ihrer Herstellung treten jedoch die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Herstellung von weitgehend amorphem Polypropylen auf. Zudem treten sowohl bei der Herstellung von weitgehend amorphem Polypropylen als auch von Co- und Terpolymeren des Propens mit hohem Propengehalt bei der Polymerisation Anwüchse auf, die das Verfahren sehr erschweren und regelmäßige Reinigungen erforderlich machen. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an weitgehend amorphen Olefinpolymeren mit Erweichungspunkten von 90 bis 130°C.

2

Damit stellt sich die Aufgabe, ein technisch brauchbares Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren mit Erweichungspunkten von 90 bis 130°C zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfahrungsgemäß entsprechend den Angaben des Patentanspruchs gelöst.

Die zu polymerisierenden Olefine Buten-1, Propen und Ethen sowie das Buten-2 und das Butan sollen weitestgehend frei sein von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, insbesondere von Wasser, Alkoholen und Merkaptanen, Acetylenkohlenwasserstoffen und von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Butadien, insbesondere Butadien-1,2 und Propadien, sowie von Sauerstoff.

Iso-Buten erniedrigt in größeren Mengen den Erweichungspunkt und die Polymerisationsgeschwindigkeit. Der iso-Buten-Anteil sollte daher bevorzugt unter 1 Gewichtsprozent, bezogen auf Buten-1, liegen.

Buten-1 setzt man in Mengen vor 25 bis 76

Gewichtsprozent, vorzugsweise von 30 bis 70 Gewichts-

prozent, insbesondere von 32 bis 40 Gewichtsprozent

ein, Propen in Mengen von 24 bis 70 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 30 bis 65 Gewichtsprozent, insbesondere von 40 bis 60 Gewichtsprozent und Ethen in

Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise

0,2 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,5 bis 10

Gewichtsprozent. Überraschenderweise sind die erfund-

ungsgemäßen Terpolymere trotz des hohen Propenanteils und der hohen Erweichungspunkte in Kohlenwas-

serstoffen löslich und daher bei der Lösungspolymerisa-

tion ohne Schwierigkeiten herzustellen und ohne Filtration aufzuarbeiten. Die bei der Herstellung von

weitgehend amorphem Polypropylen sowie von Co- und Terpolymeren des Propens mit hohem Propengehalt auftretenden Anwüchse bilden sich überraschend bei der Herstellung der erfundungsgemäßen

Terpolymeren nicht.

Die Polymerisation erfolgt in Lösung, kontinuierlich oder diskontinuierlich. Als Lösemittel dienen das

Buten-1 sowie Gemische von Buten-1 mit Buten-2 und/oder Butan. Das Verhältnis von Buten-2 zu Butan kann beliebig sein, vorzugsweise setzt man die bei der Raffinerie anfallende  $C_4$ -Fraktion ein. In Gemischen, die neben Buten-1 auch Buten-2 enthalten, polymerisiert Buten-2 praktisch nicht. Übliche inerte Verdünnungs-

mittel, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, können eingesetzt werden. Vorzugsweise polymerisiert man jedoch ohne Zusatz von weiteren Verdünnungsmitteln.

Als Katalysatorkomponente setzt man ein thermisch instabiles, kristallines, durch Reduktion von  $TiCl_4$  mit

Aluminium erhaltenes  $TiCl_3 \cdot 0,3$  bis  $0,35 AlCl_3$  ein, das

nach den Angaben der DE-PS 12 09 297 zur Polymerisa-

tion von Olefinen ungeeignet sein sollte und nach den Angaben der DE-AS 17 95 483 darüber hinaus zur Herstellung von weitgehend amorphen Olefinpolymeri-

saten völlig ungeeignet sein sollte.

Als Aluminiumtrialkyle bzw. Aluminiumdialkylhydri-

de mit  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen eignen sich beispielswei-

se Aluminiumtriethyl, Aluminiumtripropyl, Aluminium-

tributyl, Aluminiumdiisobutylhydrid und vorzugsweise

Aluminiumtriisobutyl.

Zur Herstellung des Mischkatalysators gibt man beispielsweise das Aluminiumtrialkyl und das thermisch

instabile, kristalline  $TiCl_3 \cdot 0,3$  bis  $0,35 AlCl_3$  bei der

Polymerisationstemperatur in den Polymerisationsreak-

tor. Ein vorhergehendes Mischen der Komponenten ist

möglich, aber nicht erforderlich. Das Atomverhältnis

$Al : Ti$  im fertigen Katalysator beträgt 0,8 bis 4,0,

vorzugsweise 1,5 bis 2,5. Dieser Katalysator hat eine

# 29 30 108

3

ausgezeichnete Aktivität. Die Polymerisation kann daher schon bei sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen, beispielsweise von 0,01 bis 0,3 mMol  $TiCl_3 \cdot 1$ , durchgeführt werden. Zweckmäßig setzt man den Katalysator in Mengen von 0,01 bis 1, bevorzugt von 0,03 bis 0,3 mMol  $TiCl_3 \cdot 1$ , bezogen auf die gesamte flüssige Phase bei der Polymerisation ein. Größere Kontaktmengen sind bei Anwesenheit von Verunreinigungen erforderlich. Erfindungsgemäß erreicht man Katalysatorausbeuten von 2500 bis 50 000 Gewichtsteilen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymerat/Gewichtsteil  $TiCl_3$  Katalysator.

Das Molekulargewicht regelt man während der Polymerisation in an sich bekannter Weise zweckmäßig durch Zusatz von Wasserstoff und/oder durch Temperaturerhöhung im Bereich von 50 bis 100°C.

Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen von 50 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 85°C, zweckmäßig bei Drücken von 5 bis 20 bar.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren sind vollständig in siedendem Heptan löslich und haben etherlösliche Anteile von 60 bis 99%, vorzugsweise von 70 bis 97%, Erweichungspunkte von 90 bis 135°C, vorzugsweise von 100 bis 130°C bei Penetrationswerten von 8 bis 30 mm<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 12 bis 25 mm<sup>-1</sup>, Viskositäten von 1000 bis 100 000 mPa · s bei 190°C und Viskositätszahlen J von 20 bis 150 cm<sup>3</sup>/g. Überraschenderweise bringt eine Erhöhung des Molekulargewichts (der Viskositätszahlen J) eine größere Härte, gemessen als Penetration. Es ist ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man in einer, außer: einfachen und wirtschaftlichen Verfahren der Lösungspolymerisation ohne Filtration weitgehend amorphe Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren mit hohen Erweichungspunkten bei frei einstellbarer Penetration im erfindungsgemäßen Bereich erhält.

## Beispiel 1

Mit Hilfe eines Mischkontakte aus 0,003 Gewichtsteilen eines kristallinen, thermisch instabilen  $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$  (mit Aluminium reduziertes  $TiCl_3$ , der Titangesellschaft, Typ ATRP) und 0,01 Gewichtsteilen Aluminiumtriisobutyl polymerisiert man 120 Gewichtsteile eines Gemisches aus 70 Gewichtsprozent Buten-1, 29,5 Gewichtsprozent Propen und 0,5 Gewichtsprozent Ethen bei 90°C und einem Gesamtdruck von 19 bis 15 bar in einem Rührkessel. Nach einer Polymerisationszeit von 4 Stunden stoppt man die Polymerisation durch Zugabe von 0,1 Gewichtsteilen Wasser. In einem Verdampfer verdampft man die nicht umgesetzten Monomeren, läßt die Schmelze des weitgehend amorphen Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren bei einer Temperatur von 160 bis 200°C ab. Man erhält 110 Gewichtsteile (Umsatz 92%) eines Buten-1-Propen-Ethen-Terpolymeren mit folgenden Eigenschaften:

Viskositätszahl J      52 cm<sup>3</sup>/g gemessen n. DIN 53 728  
 $M_w$                   136 000

4

Schmelzviskosität	40 000 mPa · s/190°C
Heptanlösliche Anteile	100% (DIN 53 738)
Etherlösliche Anteile	86%
Penetration	11,5 mm <sup>-1</sup> (DIN 1995)
Erweichungspunkt (Ring u. Kugel)	91°C (DIN 1995)
Brechpunkt nach	
Fraß	-29°C (DIN 1995)
Propenanteil	34 Gew.-% ( <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum)
Ethenanteil	1 Gew.-% (IR-Spektrum)

## Beispiel 2

In einen druckfesten Rührkessel führt man ständig 260 Gewichtsteile eines C<sub>4</sub>-Schnittes, der 52% Buten-1, 40% Buten-2 und 8% Butan enthält, 208 Gewichtsteile Propen und 3,5 Gewichtsteile Ethen, 0,01 Gewichtsteile des in Beispiel 1 eingesetzten kristallinen, thermisch instabilen  $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$  und 0,035 Gewichtsteile Aluminiumtriisobutyl bei 60°C ein.

Die Polymerisation erfolgt bei einem Wasserstoffpartialdruck von 2 bar bei einem Gesamtdruck von 12 bar.

- 25 Nach einer durchschnittlichen Verweilzeit von 18 Stunden fährt man die Polymerlösung über ein vom Stand im Polymerisationskessel gesteuertes Absperrogram in einen Fallstrohverdampfer, in den man zusätzlich 0,4 Gewichtsteile/h einer 10%igen wässrigen Ammoniaklösung verdüst. Bei einer Temperatur von 190°C trennt man die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe mit geringen Mengen niedrigsiedende Oligomeren ab und läßt die Schmelze des weitgehend amorphen Buten-1-propen-Ethen-Terpolymeren in Formen erkalten. Man erhält ständig 290 Gewichtsteile eines weitgehend amorphen Olefinpolymeren mit folgenden Eigenschaften:

Viskositätszahl J	35 cm <sup>3</sup> /g gemessen n. DIN 53 728
$M_w$	90 000
Schmelzviskosität	10 000 mPa · s/190°C
Heptanlösliche Anteile	100% (DIN 53 738)
Etherlösliche Anteile	94%
Penetration	15 mm <sup>-1</sup> (DIN 1995)
Erweichungspunkt (Ring u. Kugel)	125 bis 130°C (DIN 1995)
Brechpunkt nach	
Fraß	-28°C (DIN 1995)
Propenanteil	65 Gew.-% ( <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum)
Ethenanteil	1,7 Gew.-% (IR-Spektrum)

## Beispiele 3 bis 5

- 55 Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 80°C sowie bei den in der Tabelle angegebenen Wasserstoffpartialdrücken. Dabei werden die in der Tabelle angegebenen Mengen an Monomeren eingefahren und Eigenschaftswerte der Produkte erreicht.